

CRYSTAL STRUCTURE, OXYGEN NON-STOICHIOMETRY AND CONDUCTIVITY OF $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba)

Hossain A., Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.

Ural Federal University
620002, Ekaterinburg, 19 Mira St.

Non-stoichiometric perovskites with general formula $\text{A}_{1-x}\text{A}_x'\text{B}_{1-y}\text{B}_y'\text{O}_{3-\delta}$ are still of significant scientific interest due to their wide range of properties and applications. Compositional variations in these compounds cause significant modifications of their crystal and electronic structure, having a great impact on their physical properties.

The aim of this work was to study the effect of alkaline earth metal substitution on the crystal structure and physical properties of $\text{NdMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Polycrystalline $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.25, 0.5$), $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Nd}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ were synthesized by citrate-nitrate technique. The resultant powders were calcined at 1100 °C for 20 hours in air three times with intermediate grindings, pressed into pellets and sintered at 1350 °C for 15 hours in air.

Phase composition and crystal structure of the samples were studied by XRPD. The patterns of the single phase samples were refined in profile-matching mode using FullProf software. The unit cell parameters are shown in Table.

The unit cell parameters of $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba)

Sample name	Sp.gr.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{NdMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pbnm</i>	5.4304	7.6789	5.6719	236.52
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pbnm</i>	5.5158	7.8028	5.5253	237.80
$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pbnm</i>	5.5036	7.7773	5.5058	235.66
$\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pbnm</i>	5.4681	7.7285	5.4811	231.64
$\text{Nd}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pbnm</i>	5.4896	7.685	5.4191	228.63

Temperature dependencies of oxygen nonstoichiometry were measured by thermogravimetric analysis for $\text{NdMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ in 30-1100 °C temperature range. An intensive oxygen release from the samples started only at temperatures above 600 °C. The absolute values of oxygen content in the $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ samples were obtained via potassium dichromate titration technique. The oxygen content in $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ at room temperature decreased from 3 to 2.856 with the raise of barium substitution within $x=0-0.5$ range.

Total conductivity and Seebeck coefficient of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.25, 0.5$) were measured simultaneously using a DC 4-probe technique in 30-1000 °C temperature range in air. Dependencies of total conductivity

possess semiconductor-type behaviour within the whole temperature range studied. The maximum value of conductivity (25 S/cm at 1000 °C) was obtained for $x=0.25$. Arrhenius plots $\ln\sigma T=f(1/T)$ show linear shape indicating thermally activated conduction in the samples with activation energies 33.9, 23.4 and 30 kJ/mol for $x=0, 0.25, 0.5$ respectively. The Seebeck coefficient values decreased with temperature and varied within -27-250 $\mu\text{V/K}$ range depending on temperature and dopant concentration. Mostly positive values of Seebeck coefficient may indicate that electron holes are main charge carriers in the studied oxides.

This work was financially supported by RFBR (project No. 16-53-45010 IND_a).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ BIMEVOX И Na_2CO_3

Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ванадаты висмута являются перспективными проводниками, обладающие высокой кислородно-ионной проводимостью при относительно низких температурах. Замещение ванадия в $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ приводит к увеличению кислородных вакансий и стабилизации высокопроводящей γ -модификации, что также могут вызывать интерес для создания композитных материалов. Это позволит получить устойчивые к изменениям внешней среды, высокопроводящие материалы для электрохимических устройств. Создание композитов на основе BIFEVOX приводит к получению соединений, обладающих лучшей проводимостью. Также введение карбонатов щелочноземельных металлов в качестве композитной добавки приводит к снижению рабочей температуры композита.

Были синтезированы матричные соединения $(\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}, x=0.3; 0.5)$ по стандартной керамической технологии и методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Синтез композитного состава на основе Na_2CO_3 был получен по стандартной керамической технологии. Аттестация порошкообразных образцов была проведена при помощи РФА. Исследования показали, что твердые растворы кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации, характерной для семейства BIMEVOX. Определены параметры элементарной ячейки соединений. В качестве дополнительных методов оценки фазового и элементного состава использовались